

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06324494 A**

(43) Date of publication of application: **25.11.94**

(51) Int. Cl.

G03F 7/039
C09K 3/00
G03F 7/004
H01L 21/027
// C23F 1/00

(21) Application number: **05110471**

(22) Date of filing: **12.05.93**

(71) Applicant: **FUJITSU LTD**

(72) Inventor: **TAKECHI SATOSHI**
TAKAHASHI MAKOTO
KAIMOTO HIROKO

**(54) PATTERN FORMING MATERIAL AND
FORMATION OF PATTERN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the pattern forming material capable of maintaining the desired dimensional accuracy of resulted patterns even after resting over a long period of time before baking after exposing and the method for forming the pattern.

CONSTITUTION: A copolymer contg. a unit contg. an arom. ring having any of a condensed ring having polycyclic arom. or at least one arom. rings or alicyclic, branched alkyl or halogen as a substituent or a unit from

acrylic acid or methacrylate deriv. contg. an arom. cyclic group in its ester group and a unit from a polymerizable monomer contg. a photosensitive group is used as a resist together with a compd. which generates an acid by irradiation with radiations.

COPYRIGHT: (C)1994.JPO

特開平6-324494

(43) 公開日 平成6年(1994)11月25日

| (51) Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------------------|-------|---------|----------------|---------|
| G 0 3 F 7/039 | 5 0 1 | | | |
| C 0 9 K 3/00 | | C | | |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 3 | | | |
| | | 7352-4M | H 0 1 L 21/ 30 | 3 6 1 G |
| | | 7352-4M | | 3 6 1 Q |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平5-110471

(22) 出願日 平成5年(1993)5月12日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 高橋 真

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 関元 裕子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外3名)

(54) 【発明の名称】 パターン形成材料およびパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 露光後ベークまでの間において長時間放置しても、得られるパターンの寸法精度を所望に保持することのできるパターン形成材料およびパターン形成方法を提供する。

【構成】 多環芳香族または少なくとも1つの芳香環を持つ縮合環または脂環族、分枝アルキルもしくはハロゲンのいずれかを置換基として持つ芳香環を含む単位または脂肪族環式基をエステル部に含むアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル誘導体からの単位と、感光基を含む重合性モノマーからの単位とを含む共重合体を放射線照射により酸を発生する化合物とともにレジストとして用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多環芳香族または少なくとも1つの芳香環を持つ縮合環または脂環族、分枝アルキルもしくはハロゲンのいずれかを置換基として持つ芳香環を含む単位と、感光基を含む重合性モノマーからの単位とを含む共重合体および放射線照射により酸を発生する化合物を含むパターン形成材料。

【請求項2】 感光性基を含む重合性モノマーがアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体またはビニル安息香酸誘導体である請求項1記載のパターン形成材料。

【請求項3】 請求項1記載のパターン形成材料を含むレジストを基板上に塗布し、プリベークして、前記基板上にレジスト層を形成し、前記基板上のレジスト層を放射線により選択的に露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを含むパターン形成方法。

【請求項4】 ビニルフェノールもしくはその誘導体または、 α 、 α -ジメチルベンジル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、1-シクロプロピルエチル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-シクロヘキセニル基、1-シクロプロピル-1-メチルエチル基のいずれかをエステル部に含むアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル誘導体、もしくはビニル安息香酸誘導体からの単位と脂肪族環式基をエステル部に含むアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル誘導体からの単位を含む共重合体および放射線照射により酸を発生する化合物を含むパターン形成材料。

【請求項5】 請求項4記載のパターン形成材料を含むレジストを基板上に塗布し、プリベークして、前記基板上にレジスト層を形成し、前記基板上のレジスト層を放射線により選択的に露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを含むパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造工程に用いる微細パターンの形成のための材料および方法に関する。近年、素子の高集積化および微細化に伴ない、ハーフミクロン以下の微細加工技術の確立が望まれている。リソグラフィ分野では、これらの要求に対して、露光光源が短波長へ移行しつつある。そして、これらの新たなリソグラフィ技術に対応したレジスト材料が求められている。

【0002】

【従来の技術】紫外線露光に対応した従来のレジストは、ノボラック樹脂をベースにしたものが主流となっているが、遠紫外領域での吸収が大きく、微細化に対応できるパターン精度は得られない。こうした問題に対応するために感光剤が少なくすむ化学増幅型のレジストの開発が進んでいる。こうしたレジストにおいてはビニル

フェノールをベースにしたものが主流となっている。

【0003】しかしながら、かかる従来の化学増幅レジストでは、露光により発生する酸が、環境雰囲気中に含まれるアミン等により中和されて、触媒活性を失うこととなり、またレジスト層で酸の拡散が生じ、所望のパターンを得ることが困難となる。露光直後にベークすることにより触媒反応を生起させればこの問題は生じないのであるが、通常は、露光に要する時間の間だけでも、例えば、ステップアンドリピートにより1チップずつ露光を行う方法では、最初のチップの露光から最後のチップの露光までに、数分かかり、はじめに露光を行ったチップにおいてはすでに上記した如き酸の失活や拡散が生じていることとなる。また、さらに露光後ベークまでの間にある程度の時間を要するのが通常であるため、限界時間をはるかに越えてしまうのが現状である。即ち、従来技術における化学増幅レジストは、量産プロセスにおいては、使用し難いものであった。

【0004】レジスト層を外気から保護するために、レジスト表面にコート膜を付与すれば、外気との接触による酸の失活を防止することができる。しかし、この方法では、レジスト層内における酸の拡散を防止することができず、よってパターンの寸法精度を保持することは困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上記の如き従来技術における問題点を解消し、露光後ベークまでの間において長時間放置しても、得られるパターンの寸法精度を所望に保持することのできるレジスト材料を提供しようとするものである。本発明は、また、そのようなレジスト材料を用いてパターン形成を行う方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記課題を解決するため、多環芳香族または少なくとも1つの芳香環を持つ縮合環または脂環族、分枝アルキルもしくはハロゲンのいずれかを置換基として持つ芳香環を含む単位と、感光基を含む重合性モノマーからの単位とを含む共重合体および放射線照射により酸を発生する化合物を含むパターン形成材料が提供される。

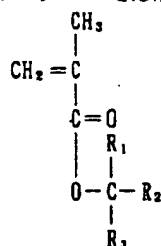
【0007】本発明によれば、また、ビニルフェノールもしくはその誘導体または、 α 、 α -ジメチルベンジル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、1-シクロプロピルエチル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-シクロヘキセニル基、1-シクロプロピル-1-メチルエチル基のいずれかをエステル部に含むアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル誘導体、もしくはビニル安息香酸誘導体からの単位と脂肪族環式基をエステル部に含むアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル誘導体からの単位を含む共重合体および放射線照射により酸を発生する化合物を含むパターン形成材料が提供される。

【0008】本発明のパターン形成材料を用いてパターンを形成するに際しては、先ず、上記パターン形成材料を含むレジストを基板上に塗布し、プリベークして、前記基板上にレジスト層を形成し、前記基板のレジスト層を放射線により選択的に露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成する。本発明

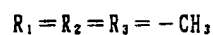
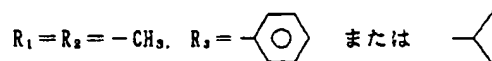
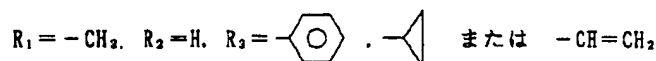
のパターン形成材料に有用な感光性基を含む重合性モノマーの例としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体またはビニル安息香酸誘導体がある。かかるモノマーの具体例は、下記式で示される化合物である。

【0009】

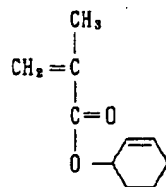
【化1】



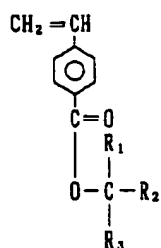
式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は下記の意味を有する。



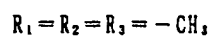
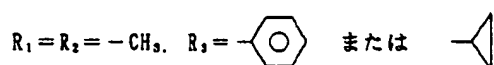
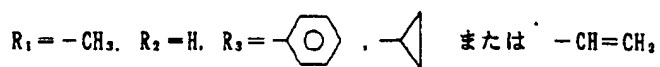
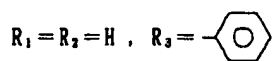
【0010】
【化2】



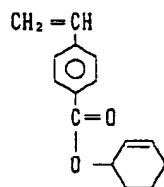
【0011】
【化3】



式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は下記の意味を有する。

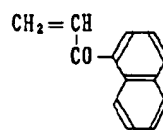
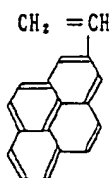
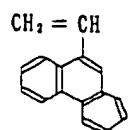
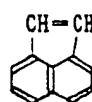
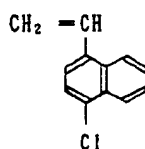
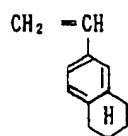
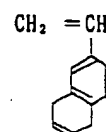
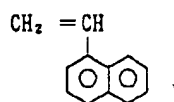
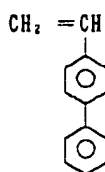
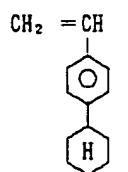


【0012】
【化4】



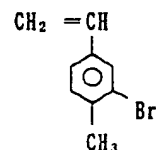
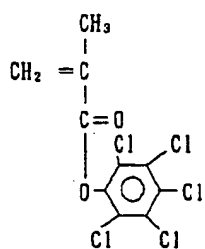
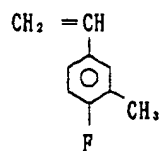
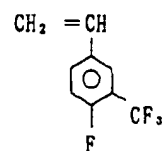
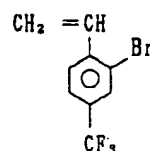
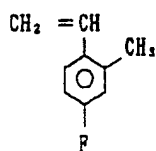
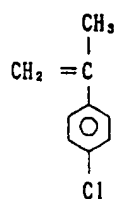
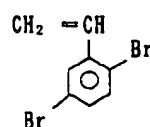
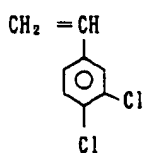
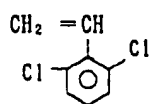
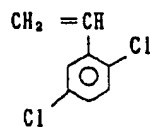
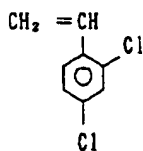
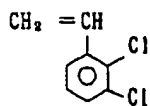
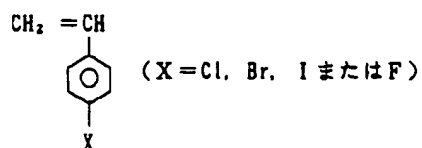
【0013】また、芳香族環またはハロゲン置換芳香族環を含むエチレン系不飽和モノマーの例は、下記のものである。

【0014】
【化5】



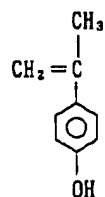
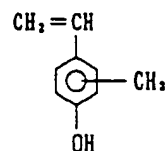
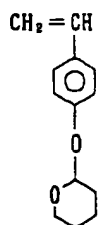
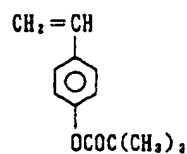
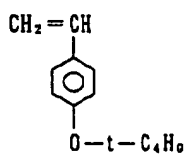
【0015】

【化6】



【0016】また、ビニルフェノールの誘導体としては、例えば、下記のものを挙げることができる。

【0017】
【化7】



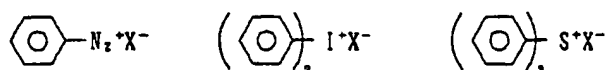
【0018】さらに、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル誘導体のエステル部に含まれる脂肪族環式基を与える化合物の例としては、アダマンタン、ノルボルネン、シクロヘキサン、パーヒドロナフタレン、ビスシクロヘキサン、スピロ〔4, 4〕ノナン、スピロ〔4, 5〕デカン、トリシクロ〔5. 2. 1. 0²⁶〕デカン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフルオレン並びにそれ

らの誘導体などを挙げることができる。

【0019】さらに、本発明に有用な、放射線照射により酸を発生する化合物としては、例えば、下記のものがある。

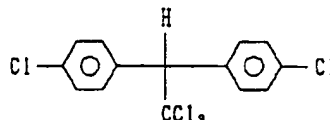
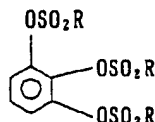
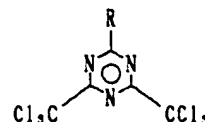
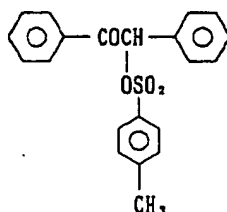
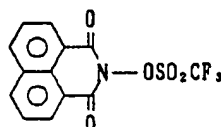
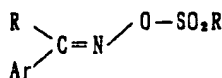
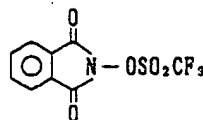
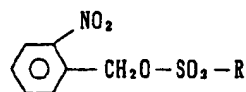
【0020】

【化8】



(X⁻ = ハロゲン、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、

SbF₆⁻ または CF₃SO₃⁻)



【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

合成例1 メタクリル酸tert-ブチル (tert-BuMA) -メタクリル酸エチル (EMA) 共重合体の合成

メタクリル酸tert-ブチル9.94g (0.07mol)、メタクリル酸エチル3.42g (0.03mol)、AIBN 0.8212g (5mol%) をトルエン50g (1.7M) に入れ、80℃、6時間攪拌後、ヒドロキノンを入れ、重合を停止させた。トルエンをエバポレータでとばした後、THF溶液とし、水：メタノール

(3：2) で再沈を繰り返して行った。このように精製したポリマーを40℃の真空ベーク炉で16時間乾燥させた。分子量8400、分散度1.83 tert-BuMA：EMA=81：19のポリマーが得られた。

【0022】合成例2 メタクリル酸tert-ブチル-メタクリル酸シクロヘキシル (CHMA) 共重合体の合成

メタクリル酸tert-ブチル9.96g (0.07mol)、メタクリル酸シクロヘキシル5.01g (0.03

mol)、AIBN 0.8205g (5mol%) をトルエン50g (1.7M) に入れ、80℃、10時間攪拌後、ヒドロキノンを入れ、重合を停止させた。トルエンをエバポレータでとばした後、THF溶液とし、水：メタノール (3：2) で再沈を繰り返して行った。このように精製したポリマーを40℃の真空ベーク炉で16時間乾燥させた。分子量8600、分散度1.86 tert-BuMA：CHMA=92：8のポリマーが得られた。

【0023】合成例3 メタクリル酸tert-ブチル-p-クロルスチレン (Cl-St) 共重合体の合成

メタクリル酸tert-ブチル7.12g (0.05mol)、p-クロルスチレン6.93g (0.05mol)、AIBN 0.8207g (5mol%) をトルエン50g (1.7M) に入れ、80℃、10時間攪拌後、ヒドロキノンを入れ、重合を停止させた。トルエンをエバポレータでとばした後、THF溶液とし、水：メタノール

(1：2) で再沈を繰り返して行った。このように精製したポリマーを40℃の真空ベーク炉で18時間乾燥させた。分子量9600、分散度1.89 tert-BuMA：Cl-St=38：62のポリマーが得られた。

【0024】合成例4 メタクリル酸tert-ブチル-2-ビニルナフタレン共重合体の合成

メタクリル酸tert-ブチル8.53g (0.06mol)、2-ビニルナフタレン6.17g (0.04mol)、AIBN 0.8205g (5mol%)をトルエン50g (1.7M)に入れ、80℃、10時間攪拌後、ヒドロキノンを入れ、重合を停止させた。トルエンをエバポレータでとばした後、THF溶液とし、水：メタノール(2:3)で再沈を繰り返した。このように精製したポリマーを40℃の真空ベーク炉で14時間乾燥させた。分子量7800、分散度1.84 tert-BuMA：ビニルナフタレン=47:53のポリマーが得られた。

【0025】合成例5 ビニルフェノール-メタクリル酸tert-ブチル-2-ビニルナフタレン重合体の合成

ビニルフェノール5.54g (0.05mol)、メタクリル酸tert-ブチル5.47g (0.04mol)、2-ビニルナフタレン2.37g (0.02mol)、AIBN 0.8205g (5mol%)をトルエン50g (1.7M)に入れ、80℃、11時間攪拌後、ヒドロキノンを入れ、重合を停止させた。トルエンをエバポレータでとばした後、THF溶液とし、シクロヘキサノールで再沈を繰り返した。このように精製したポリマーを40℃の真空ベーク炉で14時間乾燥させた。分子量12000、分散度1.87 ビニルフェノール：tert-BuMA：ビニルナフタレン=52:43:18のポリマーが得られた。

【0026】比較例1

レジストとしてポリ(tert-ブチルメタクリレート)とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(ポリマーに対して10wt%)のメチルセロソルブアセテート(MCA)溶液(15wt%)を作成した。これをSiウェーハ上に塗布、その後60℃、20分ベークして1.0μm厚の膜を形成した。KrFエキシマステッパー(NA0.45)で露光後80℃・60sベークを行い、その後アルカリ現像液で1分間現像した。0.5μmのパターンが形成できたにもかかわらず、パターン上層部が出張ったパターンとなった。また露光後30分放置した後ベークすると、Line & spaceの表面がつながったパターンが得られた。

【0027】比較例2

レジストとして合成例1で得たメタクリル酸tert-ブチル-メタクリル酸エチル共重合体(tert-BuMA：EMA=81:19)のポリマーとトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(ポリマーに対して15wt%)のシクロヘキサノール溶液(15wt%)を作成した。これをSiウェーハ上に塗布、その後60℃、20分ベークして0.65μm厚の膜を形成した。KrFエキシマステッパー(NA0.45)で露光

後80℃・60sベークを行い、その後アルカリ現像液で1分間現像した。露光直後のパターンでは若干ひさしがあるが、垂直に立ったパターンが形成できたが、露光後30分放置した後ベークするとline幅が細った(spaceが大きくなった)パターンが得られた。

【0028】実施例1

合成例2のメタクリル酸tert-ブチル-メタクリル酸シクロヘキシル共重合体(tert-BuMA：CHMA=92:8)とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(ポリマーに対して15wt%)のシクロヘキサノール溶液(15wt%)を作成した。これをSiウェーハ上に塗布、その後60℃、20分ベークして0.65μm厚の膜を形成した。KrFエキシマステッパー(NA0.45)で露光後、80℃・60sベークを行い、その後アルカリ現像液で1分間現像した。露光直後ベークのパターンは垂直に立ったパターンであった。また、露光後30分放置した後ベークしてもline幅は変化しなかった。さらに露光後1時間放置してもline幅の変動はみられなかった。

【0029】実施例2

合成例3のメタクリル酸tert-ブチル-p-クロルスチレン共重合体(tert-BuMA：Cl-St=38:62)とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(ポリマーに対して15wt%)のシクロヘキサノール溶液(15wt%)を作成した。これをSiウェーハ上に塗布、その後60℃、20分ベークして0.65μm厚の膜を形成した。KrFエキシマステッパー(NA0.45)で露光後80℃・60sベークを行い、その後アルカリ現像液で1分間現像した。露光直後ベークのパターンは垂直に立ったパターンであった。また、露光後30分放置した後ベークしてもline幅は変化しなかった。さらに露光後1時間放置してもline幅の変動はみられなかった。

【0030】実施例3

合成例4のメタクリル酸tert-ブチル-2-ビニルナフタレン共重合体(tert-BuMA：ビニルナフタレン=47:53)ポリマーとトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(ポリマーに対して15wt%)のシクロヘキサノール溶液(15wt%)を作成した。これをSiウェーハ上に塗布、その後60℃、20分ベークして0.65μm厚の膜を形成した。KrFエキシマステッパー(NA0.45)で露光後、80℃・60sベークを行い、その後アルカリ現像液で1分間現像した。露光直後ベークのパターンは垂直に立ったパターンであった。また、露光後30分放置した後ベークしてもline幅は変化しなかった。さらに露光後1時間放置してもline幅の変動はみられなかった。

【0031】実施例4

合成例5のビニルフェノール-メタクリル酸tert-ブチル-2-ビニルナフタレン重合体(ビニルフェノール

ル: *tert*-BuMA: ビニルナフタレン=52:43:18) とトリフェニルサルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (ポリマーに対して15wt%) のシクロヘキサノン溶液 (15wt%) を作成した。これをSiウェハ上に塗布、その後60℃、20分ベークして0.65μm厚の膜を形成した。KrFエキシマステッパー (NA0.45) で露光後、80℃・60sベークを行い、その後アルカリ現像液で1分間現像した。露光

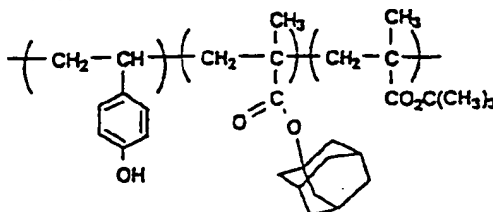
直後ベークのパターンプロファイルは良好であった。また、露光後30分放置した後ベークしてもline幅は変化しなかった。さらに1時間放置した後でもパターン変動はみられなかった。

【0032】実施例5

下記式

【0033】

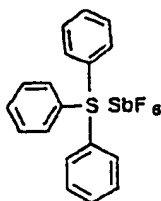
【化9】



【0034】で示されるビニルフェノール-アダマンチルメタクリレート-*t*-ブチルメタクリレート三元共重合体に酸発生剤として下記式

【0035】

【化10】



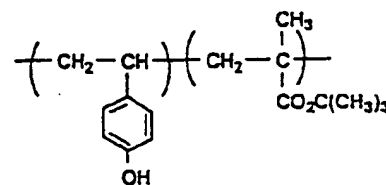
【0036】で示されるトリフェニルサルホニウムアンチモネートを15wt%添加し、シクロヘキサノン溶液とした。ここで用いたポリマーの組成は、53:13:34で分子量は、9200であった。こうして調製したレジスト溶液をスピコート法により基板上に塗布し、60℃、100secでベークを行い、0.7μm厚の薄膜を得た。さらにエキシマステッパー (NA0.45) を用いて露光し、直後に露光後ベークを100℃、60secで行った。こののち、アルカリ溶液 (テトラメチルアンモニウムハイドロキシド2.38%水溶液) で60sec現像し、純水でリンスを行った。面パターンは、4mJ/cm²で抜けており、7mJ/cm²で0.5μm line&spaceが解像していた。得られたパターンの断面プロファイルを観察すると表面不溶化層による“ひさし”がほとんどないパターン形状であった。また、露光後30分間放置した後ベークを行った場合にも同様のパターンが得られた。

【0037】比較例3

下記式

【0038】

【化11】



【0039】で示されるビニルフェノール-*t*-ブチルメタクリレート共重合体に酸発生剤としてトリフェニルサルホニウムアンチモネートを15wt%添加し、シクロヘキサノン溶液とした。ポリマーの組成比は41:59、分子量は16900であった。実施例1と同様に評価した結果、面パターンは3mJ/cm²で抜けており、3mJ/cm²で0.85μm line&spaceが解像した。断面形状は“ひさし”が顕著にみられ、line patternは細くなっていた。また、露光後30分間放置した後ベークを行うと、line&spaceの表面がつながったパターンが得られた。

【0040】実施例6

実施例5で用いたポリマーに代えて組成比42:22:36、分子量24000のポリマーを用いた結果、25mJ/cm²で“ひさし”のない0.7μm line&spaceのパターンが得られた。また、露光後30分間放置した後ベークを行っても、同様のパターンが得られた。

【0041】実施例7

実施例5の条件で露光後5分間放置したのち、露光後ベーク・現像を行った結果、10mJ/cm²で面パターンは抜け、15mJ/cm²で0.7μm line&spaceパターンが得られた。また、露光後30分間放置した後ベークを行っても、同様のパターンが得られた。

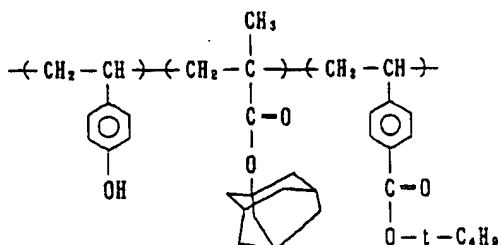
【0042】比較例4

比較例3で露光後5分間放置したのち、露光後ベーク・現像を行った結果、表面不溶化層のためにパターンが得られなかった。また、露光後30分間放置した後ベークを行うと、line&spaceの表面がつながったパ

ターンが得られた。

【0043】実施例8

下記式



【0045】で示されるビニルフェノール-アダマンチルメタクリレート-p-ビニル安息香酸-t-ブチル三元共重合体に酸発生剤として、トリフェニルスルホニウムアンチモネートを5wt%添加しシクロヘキサノン溶液とした。ここで用いたポリマーの組成比は、45:15:40で分子量は、6500であった。こうして、調製したレジスト溶液を、スピンコート法により基板上に塗布し、60℃、100secでベーキングを行ない、0.7μm厚の導膜を得た。

【0046】さらにエキシマステッパー (NA0.45) を用いて露光し、直後に露光後ベークを100℃で60sec行なった。このうち、アルカリ現像液 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38%水溶液) で60sec間現像したのち、純水で、リンスを行なった。面パターンは、約5mJ/cm²で、抜けており、8mJ/cm²で、0.5μm line&spaceを解像していた。得られたパターンは、“ひさし”のない良好なものであった。

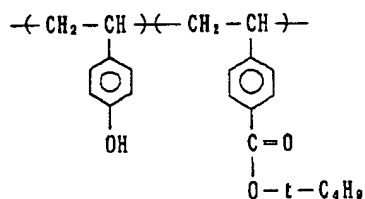
【0047】また、露光後、30分放置したのち、ベークを行なっても同様の結果が得られた。

【0048】比較例5

下記式

【0049】

【化13】



【0050】で示されるビニルフェノール-p-ビニル安息香酸-t-ブチル共重合体 (組成比40:60、分子量8000) に酸発生剤として、TPSSbF₆を5wt%添加して、レジスト溶液とした。実施例9と同様にして、パターンニングを行なった。10mJ/cm²以下でパターンは抜けていたが、“ひさし”の大きいプロファイルであった。

【0044】

【化12】

【0051】また、露光後、30分放置したのちベークを行なった場合、パターン上部のつながった形状となった。

【0052】実施例9

アダマンチルメタクリレートとα, α-ジメチルベンジルメタクリレート等をモル量仕込み、反応溶媒としてトルエン、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル (AIBN) を用いて、80℃でラジカル重合を行った。反応溶液をメタノール中に滴下して沈殿を繰り返して精製をした。得られたポリマーの分子量は4500、分散度は1.1、組成比は60:40であった。このポリマーに酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムアンチモネートを15wt%加えてシクロヘキサノン溶液とした。スピンコート法により塗布を行い、60℃で100secプリベークをした。得られたレジスト膜の膜厚は0.7μmであった。このうち、KrFエキシマステッパー (NA0.45) で露光し、100℃、60secで露光後ベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 2.38%水溶液で60sec現像を行い、純水でリンスした。感度は、12mJ/cm²で1μm line&spaceを解像しており、そのプロファイルは形で変形はみられなかった。最小解像パターンは、0.35μm line&spaceであった。

【0053】比較例6

α, α-ジメチルベンジルメタクリレートホモポリマーを用いて実施例9と同様の実験を行ったところ、3mJ/cm²で1μm line&spaceを得たが、ラインパターンの中央部がへこんだ変形パターンであった。

【0054】比較例7

比較例6と同様の実験を行い、露光後ベーク温度を60℃としたが、得られたレジストパターンには変形がみられた。

【0055】実施例10

実施例9でアダマンチルメタクリレートの代わりにノルボルニルメタクリレートを使って、同様の実験を行った結果、10mJ/cm²で1μm line&spaceを解像し、そのプロファイルに変形はみられなかった。

【0056】実施例11

実施例9でアダマンチルメタクリレート代わりに4-
t-ブチルシクロヘキシルメタクリレートを用いて同様
の実験を行った結果、 $16\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.5\text{ }\mu\text{m}$ l i
n e & s p a c e を解像し、パターンの変形はみられな
かった。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性に優れパターン
変形を生じない化学増幅レジストを提供することが可能
となり、安定な微細パターンを形成することができる。

フロントページの続き

| | | | | |
|----------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 1 L 21/027 | | | | |
| // C 2 3 F 1/00 | 1 0 2 | 8414-4K | | |